

Polyoxymethylen-Multiblockcopolymere, deren Herstellung und Verwendung.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyoxymethylen- Multiblockcopolymere sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere als Formmasse für Spritzguss und Extrusion zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art.

Polyoxymethylen (nachstehend auch als „POM“ bezeichnet) ist ein Hochleistungspolymer mit guten mechanischen Eigenschaften. Allerdings lässt seine Zähigkeit zu wünschen übrig, weshalb man POM in manchen Anwendungen Schlagzäh-Modifikatoren zusetzt. Beispiele dafür sind elastomere Polyurethane.

Es hat bereits Versuche gegeben, die Schlagzähigkeit von POM durch den gezielten Einbau von Cokomponenten zu beeinflussen.

Aus der JP-A-2001-114,980 ist bekannt, hydroxyl-terminiertes POM mit Isocyanaten zu modifizieren und mit Polyethylenglykol zu einem über Polyurethangruppen verknüpften Blockcopolymeren zu verarbeiten.

In der US-A-4,808,689 wird die Herstellung von Polyurethan-Polyacetal-Elastomeren beschrieben, wobei dihydroxy-terminierte Polyacetal-Homopolymere mit einem Alkylen-diisocyanat zu einem isocyanat-terminierten Polymeren umgesetzt werden welches anschließend weiter mit einem dihydroxy-terminierten Polyacetalcopolymeren zur Reaktion gebracht wird.

Aus Macromol. Synth., 4, (1972), 1-6 sind Copolymere aus Polyoxymethylen-Blöcken und Polypropylenadipat-Blöcken bekannt, die über Urethangruppen verknüpft worden sind.

In J. Appl. Polym. Sci., 31, (1986), 123-133 sind weitere Polyacetal-Polyurethan-Blockcopolymere beschrieben.

Die US-A-2002-16,395 beschreibt Polyacetal-Blockcopolymeren vom Typ ABA. Dabei werden Polyacetal-Copolymersegmente A mit Segmenten B abgeleitet von hydriertem Polybutadien kombiniert. Die Verknüpfung der Blöcke erfolgt über ausgewählte Alkylenoxygruppen. Die Molekulargewichte der beschriebenen Polyacetal-Blockcopolymeren bewegen sich im Bereich von 10.000 bis 500.000 g/mol. Formteile aus diesen Polyacetal-Blockcopolymeren zeichnen sich durch hohe Abriebbeständigkeit und gute Dimensionsbeständigkeit aus.

In den bisherigen POM Herstellverfahren werden geeignete Monomere, wie 1,3,5-Trioxan und 1,3-Dioxolan kationisch polymerisiert. Dieses Verfahren lässt die Herstellung von Copolymeren mit sehr hohen Molekulargewichten und dementsprechend kleinen Schmelzviskositäten nicht zu. Mit herkömmlichen Verfahren lassen sich typischerweise POM-Homo- und Copolymeren herstellen, deren Schmelzindex (MVR Wert 190°C / 2,16 kg, ISO 1133) 1 cm<sup>3</sup>/10 min nicht unterschreitet.

Die Erzeugung von hochmolekularen Polymeren durch Einsatz von Kettenverknüpfern ist grundsätzlich bekannt.

Aus der WO-A-98/47,940 ist die Kettenverknüpfung von Polyamiden, Polyestern oder Polyesteramid-Blockcopolymeren bekannt, wobei als Kettenverknüpfer ein ausgewähltes N,N'-Carbonyl-Bislactamat eingesetzt wird. Ähnliche Verfahren beschreiben die WO-A-01/40,178 und die WO-A-01/66,633. Gemäß dieser letzteren Schrift können Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Polyetherpolyole einer Kettenverknüpfung unterzogen werden. Als Beispiel für Polyetherpolyole werden neben Polyethylenglykol oder Polytetramethylenglykol auch Polyoxymethylen genannt.

Schließlich ist aus der DE-A-2,837,526 ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen bekannt. Dabei werden unter anderem Polyetherdiole mit mittlerem Molekulargewicht gemeinsam mit Kohlensäurebisarylestern und Diphenolen umgesetzt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik werden mit der vorliegenden Erfindung neue Block-Copolymere bereitgestellt.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass sich ausgewählte und mit speziellen Endgruppen hydroxyl-terminierte Polyoxymethylen-Homo- oder -Copolymere mit ausgewählten Kettenverknüpfern und ausgewählten Polymeren zu Multiblockcopolymeren umsetzen lassen.

Ferner wurden Verfahren gefunden, mit denen die Kettenverknüpfung von POM-Homopolymeren und POM-Copolymeren mit hohen Schmelzindizes zusammen mit ausgewählten Polymeren ermöglicht wird, und die zu Multiblockcopolymeren führen.

Die Erfindung betrifft Multiblockcopolymere enthaltend die Struktureinheit der Formel I



worin A ein von einem Polyoxymethylenhomo- oder -copolymeren abgeleiteter Rest ist,

$R^1$  ein mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisender Alkylrest oder ein Cycloalkylrest ist,

$R^2$  eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeutet,

X ausgewählt wird aus -O-, -S- oder -NH-,

D ein zweiwertiger Rest B ist, der ein Rest eines hydroxyl-terminierten, merkaptan-terminierten oder amino-terminierten Polymeren ist, das sich ableitet von Polyalkylenglykolen, Polyvinylethern, Polyvinylether-Copolymeren mit Alkenen, Polyvinylestern, Polyvinylester-Copolymeren mit Alkenen, Polyvinylalkoholen oder Polyvinylalkohol-Alken-Copolymeren, Polyvinylaromaten, Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polyacetalen, die keine oder bis zu 50 mol % an Oxymethyleneinheiten aufweisen, Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden, Polyiminen, Polyetherester-Elastomeren (PEE), Polyetheramid-Elastomeren (PEA), gegebenenfalls hydrierten Polyalkadienen, Polyurethanen, Polyharnstoffen,

Polysiloxanen oder ein hydroxyl-terminierter Triblock-Copolymerrest -PAO-B-PAO- ist, worin B eine der obigen Bedeutungen annimmt und PAO ein Polyalkylenoxidrest ist, und  
m 0 oder 1 ist.

Unter einem Alkylenrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger verzweigter oder geradkettiger aliphatischer Rest zu verstehen. Alkylenreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Reste und/oder Heteroatome aufweisen, die in die Alkylenhauptkette eingebaut sind oder inerte Reste enthalten, die Substituenten der Hauptkette sind.

Beispiele für in die Alkylenhauptkette eingebaute inerte Reste sind Arylenreste, wie ortho-, meta- oder vorzugsweise para-Phylenreste, Cycloalkylenreste, wie Cyclohexylen, oder Heteroatome, wie mit einwertigen organischen Resten N-substituierter Stickstoff, mit einwertigen organischen Resten substituiertes Silicium, Schwefel oder insbesondere Sauerstoff. Unter dem Begriff „in die Alkylenhauptketten eingebaute inerte Reste“ ist zu verstehen, dass die inerten Reste in die Hauptkette mit Ausnahme von deren Enden eingebaut sind.

Beispiele für Substituenten der Alkylenhauptkette sind Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste oder inerte Gruppen oder Atome, die mit der Alkylenhauptkette kovalent verbunden sind. Dazu zählen Halogenatome, wie Chlor, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Im Rahmen dieser Erfindung weisen Alkylenreste Molekulargewichte von bis zu 1.000 g/mol auf, vorzugsweise Molekulargewichte von 14 bis 500 g/mol.

Alkylenreste  $R^1$  müssen mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisen, während Alkylenreste  $R^2$  auch ein Kohlenstoffatom aufweisen können.

Unter einem Cycloalkylenrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger cycloaliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise fünf bis acht

Kohlenstoffatome aufweist. Cycloalkylenreste weisen bevorzugt fünf bis sechs Ringkohlenstoffatome auf und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Arylenrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger aromatischer Kohlenwasserstoffrest zu verstehen, der üblicherweise sechs bis vierzehn Kohlenstoffatome aufweist. Arylenreste sind bevorzugt Phenylen oder Naphthylenreste und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Aralkylenrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger araliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise sieben bis zehn Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt wird Benzyliden. Aralkylenreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Alkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger verzweigter oder geradkettiger aliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise ein bis fünfzig, vorzugsweise ein bis dreißig und besonders bevorzugt ein bis zehn Kohlenstoffatome aufweist. Alkylreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, die einwertige Substituenten sind oder in die Hauptkette eingebaut sind. Beispiele dafür sind weiter oben bei der Beschreibung der Alkylenreste aufgeführt. Bevorzugte Beispiele für Substituenten sind Halogenatome, wie Chlor, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Cycloalkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger cycloaliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise fünf bis acht Kohlenstoffatome aufweist. Cycloalkylreste weisen bevorzugt fünf bis sechs Ringkohlenstoffatome auf und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Arylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger aromatischer Kohlenwasserstoffrest zu verstehen, der üblicherweise sechs bis vierzehn Kohlenstoffatome aufweist. Arylreste sind bevorzugt Phenyl oder Naphthyl und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Aralkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger araliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise sieben bis zehn Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt wird Benzyl. Aralkylreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Die erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren weisen Reste A abgeleitet von Polyoxymethylen-homo- oder -copolymerisaten und Reste D abgeleitet von ausgewählten Polymeren auf, die mittels spezieller Kettenverknüpfers miteinander verknüpft sind.

Bei den Resten A handelt es sich um zur Kettenverknüpfung vorgesehene Polyoxymethylen-homo- oder -copolymerisate, nach dem Entfernen der instabilen Endgruppen. An den beiden Enden eines Rests A finden sich jeweils

Kohlenstoffatome, die Endgruppen tragen oder über Kettenverknüpfers mit einem Rest D oder einem weiteren Rest A verknüpft sind.

Der Anteil der Reste A abgeleitet von Polyoxymethylen-homo- oder -copolymerisaten im erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren kann in weiten Bereichen schwanken und beträgt üblicherweise zwischen 10 bis 99 Gew. %, vorzugsweise zwischen 50 bis 90 Gew.%, bezogen auf das erfindungsgemäße Multiblockcopolymer.

Der Anteil der Reste D abgeleitet von ausgewählten Polymeren im erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren kann ebenfalls in weiten Bereichen schwanken und beträgt üblicherweise zwischen 1 bis 90 Gew. %, vorzugsweise zwischen 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf das erfindungsgemäße Multiblockcopolymer.

Die neben den Blöcken A und D vorliegenden übrigen Struktureinheiten des erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren leiten sich von den eingesetzten Kettenverknüpfers sowie den Endgruppen der zur Kettenverknüpfung eingesetzten POM-Homo- oder -Copolymeren  $-O-R^1-OH$  ab, und weisen gegebenenfalls weitere Struktureinheiten auf, beispielsweise von  $-O-R^1-OH$  sich unterscheidende Endgruppen, wie Alkoxygruppen, z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy, oder Estergruppen, wie Formiat oder Acetat.

Bei den Polyoxymethylen-Resten A („POM-Reste“) handelt es sich im Allgemeinen um unverzweigte lineare Blöcke, die in der Regel mindestens 50 mol %, vorzugsweise mindestens 80 mol %, bezogen auf den Rest A, insbesondere mindestens 90 mol %, Oxymethyleneinheiten  $(-CH_2-O-)$  enthalten.

Die Molekulargewichte der POM-Reste A in den erfindungsgemäßen Copolymeren können innerhalb weiter Bereiche schwanken. Typischerweise weisen diese Reste wiederkehrende Struktureinheiten der Formel  $-(CH_2-O)_x$  auf, wobei sich x im Bereich von 100 bis 10.000, vorzugsweise von 300 bis 3.000, bewegt.

Der Begriff Polyoxymethylen-Reste umfasst dabei sowohl Reste, die von Homopolymeren des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren, wie des Trioxans oder Tetroxans, abgeleitet sind, als auch Polyoxymethylen-Copolymerreste.

POM-Copolymerreste sind solche Polymerkomponenten, die sich von Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere von Trioxan, und von cyclischen Ethern, Aldehyden, wie Glyoxylsäureester, cyclischen Acetalen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder linearen Oligo- oder Polyacetalen ableiten.

Die Herstellung derartiger POM-Homo- oder Copolymerreste ist dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymerreste mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten  $-\text{CH}_2\text{-O}-$  in der Polymerhauptkette auf.

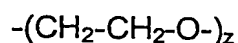
Die Homopolymerreste leiten sich im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan ab, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxepan und 1,3,6-Trioxocan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale, wie Polydioxolan oder Polydioxepan, als Cokomponenten genannt.

Bevorzugt werden POM-Copolymere A, in welchen Polyoxymethylen-Reste mit 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel  $-(\text{CH}_2\text{-O})_x$ , vorzugsweise abgeleitet von Trioxan, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten abgeleitet von einem der vorgenannten Comonomeren vorkommen.

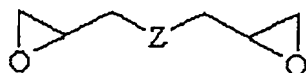
Besonders bevorzugt werden POM-Copolymere A, in welchen Polyoxymethylen-Blöcke mit 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel  $-(\text{CH}_2\text{-O})_x$ , vorzugsweise abgeleitet von Trioxan, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel





aufweisen, worin  $z$  eine ganze Zahl von mindestens 1 ist.

Als POM-Reste A ebenfalls geeignet sind wiederkehrende Struktureinheiten, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



wobei  $Z$  eine chemische Bindung,  $-\text{O}-$  oder  $-\text{O}-\text{R}^3-\text{O}-$  ( $\text{R}^3 = \text{C}_2-$  bis  $\text{C}_8$ -Alkylen oder  $\text{C}_2-$  bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1, sowie Diether aus 2 Mol Glycidylverbindung und 1 Mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen, wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Die POM Homo- oder Copolymeren A sind im wesentlichen linear und weisen zu mindestens 50 %, vorzugsweise zu 60 bis 100 %, Endgruppen der Formel  $-\text{O}-\text{R}^1-\text{OH}$  auf, wobei  $\text{R}^1$  die weiter oben definierte Bedeutung besitzt.

Gewünschtenfalls können geringe Mengen von Verzweignen eingesetzt werden. Üblicherweise beträgt die Menge an Verzweignen nicht mehr als 1 Gew. %, bezogen auf die zur Herstellung der POM-Reste A verwendeten Gesamtmonomermenge, vorzugsweise nicht mehr als 0,3 Gew. %.

$\text{R}^1$  leitet sich von einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol  $\text{HO}-\text{R}^1-\text{OH}$  ab.

$R^1$  ist vorzugsweise ein Rest der Formel  $-C_nH_{2n}-$ , worin  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist. Besonders bevorzugte Reste  $R^1$  sind  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2-CH(CH_3))-$ ,  $-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$  und ganz besonders bevorzugt  $-CH_2-CH_2-$ , worin  $x$  eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

Die Erzeugung der Endgruppen  $-O-R^1-OH$  kann bei der Herstellung der POM-Ausgangsverbindungen durch Zusatz von Diolen  $HO-R^1-OH$  zu dem/den Polyacetalbildenden Monomeren erfolgen, wobei die Endgruppen  $-O-R^1-OH$  durch Kettenübertragung entstehen. Anstelle davon kann ein POM-Copolymer enthaltend  $-O-R^1-O-$  Einheiten durch Lösungshydrolyse, z.B. in Methanol/Wasser mit Triethylamin, oder durch Schmelzhydrolyse, z.B. durch thermischen Abbau im Extruder, abgebaut werden, so dass Endgruppen  $-O-R^1-OH$  entstehen.

Erfindungsgemäß werden die POM-Homo- oder Copolymer-Ausgangsprodukte der Struktur  $R^4-A-O-R^1-OH$ , wobei  $A$  die oben definierte Bedeutung besitzt und  $R^4$  eine Endgruppe darstellt, vorzugsweise  $-O-R^1-OH$  ist, zusammen mit Polymeren der Struktur  $HX-D-XH$ , worin  $D$  und  $X$  die oben definierten Bedeutungen besitzen, über ausgewählte Kettenverknüpfers verknüpft, welche das Strukturelement  $-X-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  ausbilden.

Bei  $R^4$  kann es sich um beliebige Endgruppen von POM-Homo- oder Copolymeren handeln. Beispiele dafür sind Gruppen der Formeln  $-OH$ ,  $-O-R^5$ ,  $-O-CO-R^6$  oder insbesondere Gruppen der Formel  $-O-R^1-OH$ , worin  $R^1$  die weiter oben definierte Bedeutung besitzt,  $R^5$  ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist und  $R^6$  Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist.

Neben den Resten  $A$  enthalten die erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren Reste  $D$ , die über ausgewählte Kettenverknüpfers mit den Resten  $A$  verbunden sind.

Die Reste  $D$  leiten sich von ausgewählten hydroxyl-, merkaptan- oder amino-terminierten Polymeren gemäß der oben gegebenen Definition ab. Die Polymer-Ausgangsmaterialien weisen typischerweise Molekulargewichte (Zahlenmittel) von

mehr als 1.000 g/mol auf.

Bei diesen Polymeren kann es sich um unterschiedliche chemische Spezies handeln, beispielsweise um Kohlenwasserstoff- oder Polysiloxanreste, wobei diese Reste ihrerseits Ether- oder Estergruppen in der Hauptkette und/oder gegebenenfalls auftretenden Seitenketten aufweisen können, beispielsweise also Polyalkylenoxidreste darstellen.

Diese Polymeren können unsubstituiert oder mit zusätzlichen Resten substituiert sein. Derartige Substituenten können inert sein, also unter den Herstellungsbedingungen des erfindungsgemäßen Block-Copolymeren nicht reagieren, oder sie können reaktiv sein und als Start für die Ausbildung weiterer Kettenverknüpfungen mit POM-Blöcken dienen. In letzterem Falle entstehen verzweigte/vernetzte erfindungsgemäße Multiblockcopolymere.

Beispiele für inerte Substituenten sind Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkyl-gruppen sowie Alkoxygruppen oder Halogenatome.

Beispiele für reaktive Substituenten sind Hydroxylgruppen.

Als Polymere für die Ausbildung der Blöcke D kommen Polyalkylenglykole, wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol; Polyvinylether mit freien Hydroxylgruppen, beispielsweise teilweise hydrolysierte Polyvinylethylether, Polyvinylmethylether oder Polyvinylisobutylether, teilweise hydrolysierte Polyvinylether-Copolymere mit Alkenen, wie Polyvinylmethylether-Ethylen-Copolymer, teilweise hydrolysierte Polyvinylester, wie Polyvinylacetat, teilweise hydrolysierte Polyvinylester-Copolymere mit Alkenen, wie Polyvinylacetat-Ethylen-Copolymere, Polyvinylalkohole oder Polyvinylalkohol-Alken-Copolymere, hydroxylgruppen-terminierte Polyvinylaromaten, hydroxylgruppen-terminierte Polyacrylate, hydroxylgruppen-terminierte Polymethacrylate, hydroxylgruppen-terminierte Polyacetale, die keine oder bis zu 50 mol % Oxymethylengruppen aufweisen, hydroxylgruppen-terminierte Polycarbonate, hydroxylgruppen-terminierte aliphatische, aliphatisch-aromatische sowie vollaromatische Polyester, wie

Polybutylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat; hydroxylgruppen-terminierte Polyetherester-Elastomere (PEE), aminogruppen terminierte Polyamide, aminogruppen terminierte Polyimine, hydroxyl- oder aminogruppen-terminierte Polyetheramid-Elastomere (PEA), hydroxylgruppen-terminierte Polyalkadiene oder deren hydrierte Derivate, wie Polybutadien oder hydriertes Polybutadien; hydroxylgruppen-terminierte Polyurethane und Polyharnstoffe; oder Polysiloxane, wie Polydialkylsiloxane, insbesondere Polydimethylsiloxane, in Frage. Anstelle dieser hydroxyl-terminierten Polymere können die entsprechenden merkaptan- oder amino-terminierten Polymeren verwendet werden.

Eine weitere und bevorzugte Gruppe von Polymeren für die Ausbildung der Blöcke D sind hydroxylgruppen-terminierte Triblock-Copolymerreste -PAO-B-PAO-. Darin weist B eine der obigen Bedeutungen auf, leitet sich also von den vorstehend aufgeführten Polymeren ab und PAO ist ein Polyalkylenoxidrest, vorzugsweise eine Polytetramethylenglykol-, Polypropylenglykol- oder insbesondere ein Polyethylenglykolrest.

Derartige Triblock-Copolymeren sind aus der WO-A-01/0474 bekannt. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden als Komponente D derartige Triblock-Copolymeren eingesetzt, sofern deren Molekulargewicht 1.000 g/mol übersteigt.

X ist vorzugsweise -O-, d.h. die Blöcke D leiten sich vorzugsweise von hydroxyl-terminierten Polymeren ab.

Bevorzugte Blöcke D leiten sich von Polymeren ab, die Hydroxylendgruppen aufweisen und die ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethern, Polyestern, Polyetherestern, Polyetheramiden, Polyurethanen oder Triblock-Copolymere abgeleitet von gegebenenfalls hydriertem Polyalkadien, das an beiden Seiten mit einem Poly-(alkylenoxid)-Block verknüpft ist.

Besonders bevorzugte Blöcke D leiten sich von Polyalkylenoxiden ab. Beispiele dafür sind Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid (PPO), Polytetramethylenglykol, sowie Copolymere enthaltend diese Einheiten in statistischer Abfolge oder als

Blöcke, wie Blockcopolymere des Typs PEO-PPO-PEO.

Weitere besonders bevorzugte Blöcke D leiten sich von Polyestern ab. Beispiele dafür sind aliphatische Polyester, wie Polyethylenadipat oder Polyethylensebacat, oder Polylactone, wie Poly- $\epsilon$ -caprolacton.

Weitere besonders bevorzugte Blöcke D leiten sich von vinylaromatischen Polymeren ab. Ein Beispiel dafür ist Polystyrol, das mit Hydroxylgruppen terminiert ist.

Weitere besonders bevorzugte Blöcke D leiten sich von Polyacrylaten oder -methacrylaten ab, die an den Endgruppen mit Amino-, Mercaptan- oder insbesondere mit Hydroxylgruppen funktionalisiert sind.

Weitere besonders bevorzugte Blöcke D leiten sich von Polyamiden ab. Beispiele dafür sind aliphatische Polyamide, wie Polyhexamethylen-adipinsäureamid oder Polyhexamethylensebacinsäureamid, oder Polylactame, wie Poly- $\epsilon$ -caprolactam, sowie von den entsprechenden Polyiminen, die durch Hydrierung dieser Polyamide gewonnen werden können.

Besonders bevorzugte Triblock-Copolymere PAO-B-PAO sind Reste des Typs PEO-Pol-PEO, worin Pol gegebenenfalls hydriertes Polybutadien, gegebenenfalls hydriertes Polyisopren, Polyisobutylen oder Polydimethylsiloxan ist.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass diese Oligomeren oder Polymeren über Kettenverknüpfungsreaktionen mit den POM-Blöcken verknüpft werden.

Blöcke A und D sind erfindungsgemäß über ausgewählte Kettenverlängerer verknüpft, welche das Strukturelement  $-R^1-O-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  ausbilden.

Anstelle einer Verknüpfung der Blöcke A und D („AD Verknüpfung“) können sich auch beliebige andere Kombinationen von Blöcken ausbilden, wie AAD, ADD, ADAD,

AAAD, ADAA, ADDA, AADD oder andere mehr, welche im Falle einer AD- oder AA-Verknüpfung über das Strukturelement  $-R^1-O-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  und im Falle einer DD-Verknüpfung über das Strukturelement  $-X-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  miteinander gekoppelt sind.

Neben den Block-Copolymeren können auch unreaktierte Bestandteile der Reaktionsmischung, wie  $HX-D-XH$  und/oder  $R^4-A-O-R^1-OH$ , vorliegen.

Bei den Kettenverknüpfern handelt es sich um Derivate der Kohlensäure, wie Ester der Kohlensäure oder aktivierte Harnstoffderivate, oder um Ester oder Halbester von Dicarbonsäuren, oder um Dianhydride von Tetracarbonsäuren. Bei der Auswahl der Kettenverknüpfers ist darauf zu achten, dass diese im umzusetzenden Gemisch bei Verarbeitungs- bzw. Reaktionsbedingungen zumindest teilweise löslich sind, so dass sie für eine Kettenverknüpfung zur Verfügung stehen. Unter „ausreichend löslich“ wird im Rahmen dieser Beschreibung eine Löslichkeit von mindestens 1 mmol/kg verstanden.

Bevorzugt werden Diester von aromatischen oder von aliphatischen Dicarbonsäuren oder insbesondere Diester der Kohlensäure, ganz besonders bevorzugt Diarylester.

Ein bevorzugtes Beispiel für einen Diarylester der Kohlensäure ist Diphenylcarbonat.

Ebenfalls bevorzugt werden Diester der Oxalsäure, insbesondere der Diphenyl- oder der Dimethylester.

Bevorzugte Beispiele für Diester von aromatischen Dicarbonsäuren sind Diphenylester oder Dimethylester der Isophthalsäure oder der Terephthalsäure.

Bevorzugte Beispiele für Diester von aliphatischen Dicarbonsäuren sind Diphenylester oder Dimethylester der Adipinsäure oder der Sebazinsäure.

Ein bevorzugtes Beispiel für ein Dianhydrid von Tetracarbonsäuren ist Oxy-bis-phthalsäureanhydrid.

Ein bevorzugtes Beispiel für ein aktiviertes Harnstoffderivat ist N,N'-Carbonyl-bis-caprolactamat.

Bevorzugt werden Multiblockcopolymere, worin  $R^1$  -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ist.

Ebenfalls bevorzugt werden Multiblockcopolymere, worin  $m=0$  ist.

Ebenfalls bevorzugt werden Multiblockcopolymere, worin  $m=1$  ist und  $R^2$  ein Phenylrest, ein Rest der Formel -C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>- oder eine chemische Bindung ist, worin  $r$  eine ganze Zahl von eins bis zehn ist.

Bevorzugte Komponenten zur Ausbildung der Blöcke D sind hydroxyl-terminierte Polybutadiene und insbesondere hydroxyl-terminierte Polyalkylenglykole, insbesondere die Polyethylenglykole, sowie Blockcopolymere oder statistische Copolymere mit Polyethylenoxid- und Polypropylenoxideinheiten.

Besonders bevorzugt werden Block-Copolymere, worin D ein Rest -(CH<sub>2</sub>-CHR<sup>7</sup>)<sub>q</sub>- ist, der gegebenenfalls zusätzlich von Alkenen, insbesondere von Ethylen oder Propylen abgeleitete Co-Einheiten enthalten kann, worin  $R^7$  eine Gruppe -O-R<sup>8</sup> oder -O-CO-R<sup>8</sup> ist,  $R^8$  Wasserstoff oder einen Alkyl-, Cycloalkyl, Aryl- oder Aralkylrest darstellt, insbesondere einen Methyl- oder Ethylrest, und  $q$  eine ganze Zahl von 2 bis 5.000 darstellt, wobei ein Teil der Reste  $R^7$  auch -O- bedeuten kann, das mit weiteren Blöcken A verbunden ist.

Ebenfalls bevorzugt werden Multiblockcopolymere, worin D ein Rest -(C<sub>6</sub>H<sub>25</sub>-O-)<sub>t</sub> ist,  $s$  eine ganze Zahl von 2 bis 12 ist und  $t$  eine ganze Zahl von 6 bis 25.000, vorzugsweise von 20 bis 1.000, darstellt.

Weiterhin bevorzugt werden Multiblockcopolymere, worin D sich von hydroxyl-terminierten Polyestern ableitet, vorzugsweise von aliphatischen Polyestern oder von aliphatischen / cycloaliphatischen Polyestern. Beispiele dafür sind Polyester abgeleitet von Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol oder

Cyclohexandimethanol als Alkoholkomponenten und von Adipinsäure oder Sebazinsäure als Säurekomponenten, oder von Polylactonen, wie Poly-ε-caprolacton.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren beruht auf der Erkenntnis, dass POM-Homo- oder -Copolymere mit ausgewählten Endgruppen zusammen mit ausgewählten Polymeren in Gegenwart ausgewählter Kettenverknüpfers und unter Einsatz ausgewählter Katalysatoren zu Multiblockcopolymeren umgesetzt werden können.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Multiblockcopolymeren umfassend die Umsetzung von POM-Homo- oder -Copolymeren der Formel II mit Homo- oder Copolymeren der Formel III und mit mindestens einem Kettenverknüpfer der Formel IV



worin A, D, X,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  und m die oben definierten Bedeutungen besitzen und  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy oder den über das Stickstoffatom gebundenen Rest eines Lactams bedeuten oder worin im Falle von  $m=1$   $R^9$  und/oder  $R^{10}$  zusammen mit einer weiteren Carbonsäuregruppe des Restes  $R^2$  eine Anhydridgruppe oder eine Imidgruppe bilden.

Üblicherweise wird die Kettenverknüpfung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, welche die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Endgruppen  $-O-R^1-OH$  des POM-Homo- oder Copolymeren der Formel II und/oder den Endgruppen des Homo- oder Copolymeren der Formel III und dem Kettenverknüpfer der Formel IV fördern. Dabei handelt es sich um Lewis-Säuren oder um Lewis Basen.

Als erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatoren kommen typischerweise Verbindungen in Frage, die Umesterungsreaktionen oder die Ausbildung von Estergruppen katalysieren.



Diese Katalysatoren werden erfindungsgemäß in Mengen von 0,1 ppm bis 10.000 ppm, insbesondere von 1 ppm bis 1.000 ppm, bezogen auf das umzusetzende Gemisch, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Lewis-Säure Katalysatoren sind  $\text{LiX}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{BX}_3$ ,  $\text{MgX}_2$ ,  $\text{BiX}_3$ ,  $\text{SnX}_4$ ,  $\text{SbX}_5$ ,  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{GeX}_4$ ,  $\text{GaX}_3$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{ZnX}_2$ ,  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{PX}_3$ ,  $\text{TiX}_4$ ,  $\text{MnX}_2$ ,  $\text{ZrX}_4$ ,  $[\text{R}_4\text{N}]^+_q \text{A}^{q-}$ ,  $[\text{R}_4\text{P}]^+_q \text{A}^{q-}$ , wobei X ein Halogenatom, also I, Br, Cl, F und/oder eine Gruppe -O-R oder -R sein kann, wobei R Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und A ein q-wertiges Anion ist, beispielsweise Halogenid, Sulfat oder Carboxylat, sowie Sulfoniumsalze oder Titanylverbindungen.

Beispiele für geeignete Lewis-Base Katalysatoren sind Metallsalze von Carbonsäuren, vorzugsweise die Alkali- und Erdalkalisalze, insbesondere die Lithiumsalze, wie Lithiumversat; oder Komplexe von Metallen mit Acetylaceton, vorzugsweise die Alkali- und Erdalkalikomplexe, insbesondere Lithium-acetylacetonat; oder Alkoxylate oder Phenolate von Metallsalzen, vorzugsweise von Alkali- oder Erdalkalimetallen; oder tertiäre Amine, insbesondere Trialkylamine oder cyclische tertiäre Amine, wie Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (DABCO), Dimethylaminopyridin (DMAP), Guanidin oder Morpholin; oder organische Zinnverbindungen, wie Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-bis-(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dibutyrat, Dibutylzinndimethylat, Dibutylzinndioctanoat oder Zinn-(II)-ethylhexanoat.

Auch Mischungen verschiedener Katalysatoren können eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt wird Lithiumacetylacetonat, Natriumphenolat, Natriummethoxylat, Lithiummethoxylat, Lithiumchlorid oder Natriumacetylacetonat verwendet.

Die Herstellung der POM-Homo- oder -copolymeren der Formel II kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen.

Dazu wird ein  $-\text{CH}_2\text{-O}-$  Einheiten bildendes Monomer oder ein Gemisch verschiedener Monomere mit üblichen Katalysatoren gegebenenfalls zusammen mit einem Lösungsmittel und/oder mit Reglern bei einer Temperatur zwischen  $-78^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  entweder drucklos oder bei Drucken bis zu 500 bar, beispielsweise bei Drucken zwischen 2 und 500 bar, (co)polymerisiert. Außerdem ist die anionische Polymerisation von Formaldehyd möglich, wobei die Einführung von  $\text{O-R}^1\text{-OH}$  Endgruppen durch Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgen kann.

Beispiele für  $-\text{CH}_2\text{-O}-$  Einheiten bildende Monomere sind bereits weiter oben aufgeführt.

Bei der Massepolymerisation liegt die Polymerisationsmischung in fluider Form vor oder verfestigt sich im Falle der drucklosen Polymerisation im Verlaufe der Polymerisation. Anstelle davon kann auch in inerten Lösungsmitteln gearbeitet werden. Beispiele dafür sind aliphatische, cycloaliphatische, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Glykolether oder cyclische Ether, wie THF oder 1,4-Dioxan.

Das Molekulargewicht der Polymeren der Formel II kann gegebenenfalls durch Einsatz der bei der POM-Herstellung an sich bekannte Regler eingestellt werden.

Beispiele für Regler sind zweiwertige Alkohole der Formel  $\text{HO-R}^1\text{-OH}$ , worin  $\text{R}^1$  die weiter oben definierte Bedeutung besitzt, sowie geringe Mengen an Wasser. Diese Alkohole bzw. das Wasser können als Kettenüberträger fungieren. Die Regler werden üblicherweise in Mengen von bis zu 50.000 ppm, vorzugsweise von 100 bis 3.000 ppm, eingesetzt.

Als Katalysatoren bzw. Initiatoren kommen die üblicherweise bei der Herstellung von POM-Homo- oder -copolymeren eingesetzten kationischen Starter in Frage. Beispiele dafür sind Protonensäuren, wie fluoridierte oder chlorierte Alkyl- und Arylsulfonsäuren, z.B. Trifluormethansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäureanhydrid, oder Lewis-Säuren, wie z.B. Zinntetrachlorid, Arsenpentafluorid,

Phosphorpentafluorid und Bortrifluorid, sowie deren Komplexverbindungen und salzartige Verbindungen, wie z.B. Bortrifluorid-Etherat und Triphenylmethylenhexafluorophosphat.

Die Katalysatoren bzw. Initiatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 1.000 ppm, vorzugsweise von 0,03 bis 100 ppm, bezogen auf das Monomer(gemisch) eingesetzt.

Erfindungsgemäß sind Druck und Temperatur in der Polymerisationszone so zu wählen, dass Monomere und Polymerisat in homogener bzw. fein-disperser Verteilung vorliegen, vorzugsweise vollständig ineinander gelöst oder zumindest so feinverteilt, dass eine Dispersion vorliegt, bei der ein Einbau der Monomeren noch möglich ist. Dieses ist bei den oben angegebenen Werten für den Reaktionsdruck bzw. die Reaktionstemperatur der Fall.

Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation bei Temperaturen von 70 bis 200 °C entweder drucklos oder bei Drucken von 5 bis 50 bar.

Die Polymerisationsdauer kann in weiten Bereichen schwanken und bewegt sich typischerweise im Bereich von 0,1 bis 20 Minuten. Vorzugsweise beträgt die Polymerisationsdauer 0,4 bis 5 Minuten.

Die Polymerisation kann in den für die Herstellung von POM-Homo- oder -copolymeren bekannten Reaktoren erfolgen. Typischerweise setzt man mit statischen Mischer ausgelegte Rohrreaktoren ein, die temperierbar und druckfest ausgelegt sind; anstelle davon kann die Reaktion auch in Knetern oder Extrudern durchgeführt werden.

Nach der Polymerisation wird die Polymerisationsmischung auf an sich übliche Weise weiterbehandelt. An die Polymerisation schließt sich üblicherweise eine Desaktivierung, Entgasung und Konfektionierung der Mischung an.

Die Desaktivierung erfolgt durch Zugabe von Desaktivatoren zur

Reaktionsmischung. Beispiele dafür sind Ammoniak, Amine, Alkohole, basisch reagierende Salze oder auch Wasser.

Zur Einführung der Endgruppen  $-O-R^1-OH$  lassen sich POM-Copolymere enthaltend  $-O-R^1-O-$  Gruppen einsetzen, bei denen diese Endgruppen durch Hydrolyse erzeugt werden. Dieses erfolgt typischerweise im Rahmen der oben beschriebenen Desaktivierung in alkalischer Umgebung oder durch gezielten thermischen Abbau endständiger  $-(CH_2-O)-$  Einheiten bis zum Auftreten einer  $-O-R^1-O-$  Einheit.

Die Endgruppen  $-O-R^1-OH$  können aber bereits bei der Herstellung der POM-Homo- oder -copolymeren der Formel II erzeugt werden, indem Diole  $HO-R^1-OH$  zu dem/den Polyacetal-bildenden Monomeren in geringen Mengen zugesetzt werden, so dass die Endgruppen  $-O-R^1-OH$  durch Kettenübertragung entstehen und sich im Innern der Kette aus den Polyacetal-bildenden Monomeren abgeleitete wiederkehrende Struktureinheiten ausbilden.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln II, III und IV kann in beliebigen Reaktoren erfolgen, beispielsweise in Rührkesseln, statischen Mischern oder insbesondere in Extrudern oder in Knetern.

Dazu werden die Verbindungen der Formeln II, III und IV vorzugsweise zusammen mit dem jeweiligen Katalysator einzeln oder als Mischung dem Reaktor zugeführt und im Gasstrom und/oder im Vakuum miteinander umgesetzt.

Durch die Behandlung im Gasstrom und/oder im Vakuum wird die Reaktion beschleunigt und die Reaktionszeiten verkürzt sich entsprechend.

Als Gase lassen sich alle Gase einsetzen, die das Reaktionsgemisch nicht oder nicht nennenswert abbauen. Beispiele dafür sind Luft oder vorzugsweise Inertgase, wie Stickstoff oder Edelgase.

Bevorzugte Katalysatoren für die Kettenverknüpfungsreaktion sind die Alkali- oder Erdalkalisalze von Acetylacetonaten, insbesondere Lithiumacetylacetonat oder

Natriumacetylacetonat, und/oder Alkalisalze von Alkoxylaten oder Phenolaten, insbesondere Natriumphenolat, Natriummethoxylat, Lithiummethoxylat und/oder Lithiumhalogenide, insbesondere Lithiumchlorid.

Die Reaktionstemperaturen betragen typischerweise mehr als 60°C vorzugsweise 100 bis 240°C, insbesondere 150 bis 220°C.

Die Reaktionsdauer beträgt typischerweise 0,5 bis 60 Minuten.

Die Mengenauswahl der Verbindungen der Formeln II, III und IV kann in weiten Bereichen schwanken. Typischerweise wird pro Mol Kettenverknüpfer der Formel IV eine solche Menge an POM-Homo- oder -copolymer der Formel II sowie an endfunktionalisiertem Homo- oder Copolymer HX-D-XH der Formel III eingesetzt, dass der Gehalt der zu Beginn der Kettenverknüpfung vorliegenden Endgruppen -O-R<sup>1</sup>-OH und -XH sich im Bereich von einem Viertel bis vier Mol bewegt.

Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von Kettenverknüpfer zur Summe der zu Beginn der Kettenverknüpfung vorliegenden Endgruppen -O-R<sup>1</sup>-OH und -XH des Polymeren der Formel III von 1 : 1 bis zu 1 : 2.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Reaktion durch Vermischen der Verbindungen der Formeln II, III und IV, gegebenenfalls des Katalysators und gegebenenfalls von weiteren Zusatzstoffen und durch thermische Behandlung des Gemisches im Gasstrom und/oder im Vakuum für solch eine Zeitspanne, bis der gewünschte Molekulargewichtsaufbau erreicht wurde. Dabei werden solche Temperaturen gewählt, dass das Reaktionsgemisch in flüssiger Phase vorliegt bzw. sich eine flüssige Phase in dem Reaktionsgemisch ausbildet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst aus einem Gemisch der Verbindungen der Formeln II, III und IV, gegebenenfalls des Katalysators und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen ein geformtes Gebilde hergestellt. Dieses wird nachfolgend im Gasstrom und/oder im Vakuum für eine solche Zeitspanne thermisch behandelt, bis der gewünschte

Molekulargewichtsaufbau erreicht wurde. Dabei werden solche Temperaturen gewählt, dass das Reaktionsgemisch in fester Phase vorliegt.

Durch diese Festphasenreaktion ist es möglich, Formteile aus Multiblockcopolymeren mit sehr hohem Molekulargewicht herzustellen, die auf den üblichen formgebenden Werkzeugen, wie Extrudern, nicht oder nur unter Schwierigkeiten zu verarbeiten sind.

Natürlich ist es auch möglich in Granulatform vorliegende Zusammen-setzungen enthaltend Verbindungen der Formel II, III und IV durch diese Festphasenreaktion zu behandeln.

Die erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren enthaltend die Struktureinheiten der Formel I zeichnen sich gegenüber den Ausgangsprodukten der Formeln II und III durch ein erhöhtes Molekulargewicht aus, was sich in einer Verringerung des Schmelzindex bemerkbar macht.

Die eingesetzten POM-Homo- oder -Copolymere der Formel II haben im allgemeinen Schmelzindizes (MVR Werte 190°C / 2,16 kg, ISO 1133) von mehr als 2 cm<sup>3</sup>/10min, vorzugsweise von 5 bis 200 cm<sup>3</sup>/10min, insbesondere von 24 bis 70 cm<sup>3</sup>/10min. Die Schmelzpunkte der eingesetzten POM-Homo- oder -Copolymeren der Formel II liegen typischerweise im Bereich von 100 bis 175 °C (gemessen mit DSC mit Aufheizrate von 10K/min).

Die erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren lassen sich für Formteile jeglicher Art, insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien, Rohren, Stäben oder Profilen, einsetzen.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren kann durch Blasformen, Spritzguss oder Extrusion erfolgen oder die Molekulargewichtserhöhung erfolgt an bereits ausgeformten Körpern.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Multiblockcopolymeren für die oben genannten Zwecke.

Da die Cokomponente in den erfindungsgemässen Multiblockcopolymeren in der Regel die Schlagzähigkeit der Produkte günstig beeinflusst, ist der Einsatz von weiteren Schlagzähmodifikatoren, wie von elastomeren Polyurethanen, nicht unbedingt erforderlich. In Abhängigkeit von der ins Auge gefassten Anwendung können derartige Komponenten im Einzelfall allerdings zugesetzt werden. Die Einmischung solcher Komponenten in herkömmliche POM-Homo- oder Copolymere kann sogar vereinfacht sein, da die Multiblockcopolymeren als Phasenvermittler (Verträglichkeitsvermittler) wirken können.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Multiblockcopolymeren als Phasenvermittler in Zusammensetzungen enthaltend Polyoxymethylen-Homo- und/oder -Copolymere, die Verwendung der Multiblockcopolymeren als Schlagzähmodifizierer sowie Zusammensetzungen enthaltend Polyoxymethylen-Homo- und/oder -Copolymere und die Multiblockcopolymeren.

Die erfindungsgemässen Multiblockcopolymeren oder Zusammensetzungen können weitere an sich bekannte Zusatzstoffe enthalten, die bereits bei der Herstellung oder im Anschluss an die Herstellung der polymeren Vorprodukte oder der Multiblockcopolymeren zugesetzt werden können.

Beispiele für Zusatzstoffe sind Verarbeitungshilfen, wie Antioxidantien, Säurefänger, Formaldehydfänger, UV-Stabilisatoren, Wärme-Stabilisatoren, Haftvermittler, Gleitmittel, Nukleierungsmittel oder Entformungsmittel, Füllstoffe, Verstärkungsmaterialien oder Antistatika; oder Zusätze, die der Formmasse eine gewünschte Eigenschaft verleihen, wie Farbstoffe und/oder Pigmente und/oder Schlagzähmodifiziermittel und/oder elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Zusätze; sowie Mischungen dieser Zusätze, ohne jedoch den Umfang auf die genannten Beispiele zu beschränken.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Multiblockcopolymeren kann durch Vermischen der feinteiligen, beispielsweise pulverförmigen oder granulierten Komponenten und anschließende thermoplastische Verarbeitung erfolgen oder durch Mischen der Komponenten in dafür geeigneten beheizbaren Mischaggregaten. Geeignete Mischaggregate und -verfahren sind beispielsweise beschrieben in: Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, 27. Auflage 1998, auf den Seiten 202 bis 217, worauf Bezug genommen wird.

Die vorteilhaften Verarbeitungstemperaturen liegen üblicherweise im Bereich von 180 bis 230°C, insbesondere zwischen 190 bis 210°C.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen. Mengenangaben erfolgen dabei, sofern nichts anderes angegeben ist, immer in Gewichtsteilen.

#### Charakterisierung der eingesetzten POM Pulver

Endgruppenanalyse des für die nachfolgenden Versuche eingesetzten POM Pulvers in [mmol/kg] gemessen mit  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie in Deutero-hexafluorisopropanol:

Bezeichnung	Bemerkungen	Methoxy -OCH <sub>3</sub>	Formiat -OOCH	Hemiacetal -OCH <sub>2</sub> OH	Glykol -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
POM-OH	nach Hydrolyse	8,5	0	0,8	53

#### Charakterisierung der eingesetzten Kettenverknüpfen und Katalysatoren



Physikalische Daten und Abkürzungen der verwendeten Kettenverknüpfers und Katalysatoren:

Kettenverknüpfers / Katalysator	Abkürzung	CAS Nr.	Molmasse	Schmelzpunkt
Diphenylcarbonat	DiPhCO	102-09-0	214,22 g/mol	79 - 80 °C
Lithiumacetylacetonat	Li(acac)	18115-70-3	106,05 g/mol	230 °C

#### Beispiele K0 bis K16 (Knetversuche)

#### Knetversuche mit Brabender-Kneter zur Herstellung von POM-Multiblockcopolymeren

Die Ausgangsstoffe (POM-Pulver, Stabilisatoren, Kettenverknüpfers, polymere Cokomponente HX-D-XH und Katalysator: insgesamt 50 g) wurden in einem Plastik-Beutel vorgemischt. Die Gehäusetemperatur der Knetkammer des Brabender PlastiCorders wurde auf 200 °C eingestellt und ein Einfülltrichter (Zubehöerteil des Brabender-Kneters) auf die Knetkammer aufgesetzt. Sobald die Gehäusetemperatur 190 °C erreicht hatte, wurde bei laufendem Kneter (40 UpM) die Pulvermischung (insgesamt 50 g) in den Trichter gefüllt und anschließend durch einen eingesetzten Verdränger (keilförmiger Stempel) mit 5 kg Auflagegewicht in die Knetkammer gedrückt. Die Mischung begann aufzuschmelzen und sobald der Aufschmelzvorgang abgeschlossen war (kurz-fristiger Drehmomentabfall), wurde der Einfülltrichter entfernt und statt dessen der Deckel mit Spülgaszuleitung und Abgasrohr aufgesetzt. Nun begann die Aufzeichnung des Drehmoments, die nach insgesamt 60 Minuten (ab Einfüllen der Pulvermischung) abgebrochen wurde. Die Reaktionsmischung wurde nach Öffnen der Knetkammer für die weitere Untersuchung und Charakterisierung entnommen.

In den nachstehenden Tabellen 1a und 1b werden die verwendeten Rezepturen sowie die Ergebnisse der Charakterisierung nach 1 Stunde Kneten aufgelistet.

Tabelle 1a: Rezepturen\* der Knetversuche

Versuchs-Nr.	Ketten-verknüpfers	Menge KV [%] / (mmol/kg)	Katalysator	Menge Kat. [%] / (mmol/kg)	Polymer C	Menge C [%]
K 0 (Vergleich)	kein	-	kein	-	kein	-
K 1 (Vergleich)	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	kein	-
K 2	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO 100.000	5
K 3	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO 100.000	10
K 4	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO 100.000	20
K 5	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO 4000	2,5
K 6	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO 4000	5
K 7	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO 4000	10
K 8	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PPO 3000	2,5
K 9	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PPO 3000	5
K 10	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PPO 3000	10
K 11	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO 35.000	5
K 12	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO 35.000	10
K 13	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO 35.000	20
K 14	DiPhCO	1,3 (58,3)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO- <i>r</i> -PPO _75%EO 2500	5
K 15	DiPhCO	1,2 (55,6)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO- <i>b</i> -PPO- <i>b</i> - PEO_16%EO 2800	5
K 16	DiPhCO	0,95 (44,4)	Li(acac)	0,02 (1,89)	PEO- <i>b</i> -PEB- <i>b</i> - PEO_36%EO 5600	5

- \* POM-OH Pulver (MVR 2.16kg/190°C = 41 ml/10min) + Basis Stabilisierung, bestehend aus Irganox 245, Licowax C und Mg-stearat.

PEO = Polyethylenoxid (mit Angabe der mittleren Molmasse als Zahl dahinter);

PPO = Polypropylenoxid (mit Angabe der mittleren Molmasse als Zahl dahinter)

PEO-*r*-PPO = statistisches Copolymer aus PEO und PPO (mit Angabe des PEO-Anteils und der mittleren Molmasse)

PEO-*b*-PPO-*b*-PEO = ABA Triblockcopolymer aus PEO und PPO (mit Angabe des PEO-Anteils und der mittleren Molmasse)

PEO-*b*-PEB-*b*-PEO = ABA Triblockcopolymer aus PEO und Poly(ethylen-co-butylen) (mit Angabe des PEO-Anteils und der mittleren Molmasse)

Tabelle 1b: Charakterisierung der Produkte nach 1 Stunde Kneten bei 200 °C.

Versuchs Nr.	max. Drehmoment [Nm]	MVR nach Kneten [ml/10min]	Umfällverlust* [%]	MVR nach Umfällen [ml/10min]	Polymer C nach Umfällen [%]**	Kupplungs ausbeute [%]
K 0	0,7	42,3	n.b.	n.b.	-	-
K 1	14,9	0,26	1,10	0,64	-	-
K 2	16,9	0,25	2,39	0,75	3,72	74,4
K 3	15,4	0,74	3,93	1,21	5,91	59,1
K 4	12,2	1,44	14,0	1,30	10,45	52,3
K 5	11,2	0,25	2,27	0,72	2,37	94,8
K 6	10,5	0,84	2,49	0,95	4,44	88,8
K 7	4,6	5,05	7,92	4,48	5,32	53,2
K 8	11,1	1,2	5,34	1,81	0,31	12,5

K 9	9,7	1,15	7,39	0,82	0,90	18,0
K 10	2,4	8,37	10,98	3,40	1,16	11,6
K 11	17,6	0,66	6,20	0,69	3,42	68,4
K 12	16,6	0,74	6,40	0,34	6,70	67,0
K 13	14,4	0,60	16,1	0,37	7,88	39,4
K 14	13,4	10,9 <sup>#</sup>	3,0	9,2 <sup>#</sup>	3,86	77,2
K 15	10,2	13,5 <sup>#</sup>	4,88	8,3 <sup>#</sup>	1,79	35,8
K 16	16,6	3,3 <sup>#</sup>	1,63	4,2 <sup>#</sup>	4,87	97,4

\* Die Produkte wurden im Dimethylformamid bei 150 °C gelöst und danach auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch POM und POM-Blockcopolymer ausfällt (nicht umgesetztes Polymer C bleibt in Lösung). Nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen wurde die Ausbeute bzw. der Umfällverlust bestimmt.

\*\* gemessen mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in Deutero-hexafluorisopropanol.

# MVR(15 kg/190 °C)

#### Beispiele E0 bis E3 (Extrusionsversuche zur Herstellung von POM-Blockcopolymeren)

Die Versuche wurden auf einem Doppelschneckenextruder ZE 25 der Fa. Berstorff durchgeführt. An den Vakuumdom wurde eine Membranpumpe MD 8 C Vacuubrand angeschlossen. Die Ausgangsmaterialien (POM-Pulver, Polymer D, Stabilisatoren, Kettenverknüpfers und Katalysator) wurden in einem Pulver-Mischer Typ R10A der Fa. Diosna vorgemischt und über einen Dosierer Typ S210 der Fa. K'Tron Soder in die Einzugszone des Extruders dosiert.

In den nachfolgenden Tabellen 2a, 2b und 2c sind die verwendeten Rezepturen und Parameter der Extrusionsversuche sowie die Ergebnisse der Charakterisierungen der erhaltenen Materialien dargestellt.

**Tabelle 2a:** Rezepturen\* und Parameter der Vakuumextrusionsversuche<sup>#</sup>

Versuchsnummer	Katalysator	Kettenverknüpfers	Polymer D	Schnecken drehzahl [UpM]	Durchsatz [kg/h]	Schmelztemperatur [°C]	Schmelzdruck [bar]
E 0 (Vergleich)	200 ppm Li(acac)	kein	Kein	20 - 22	1,2	214	0
E 1 (Vergleich)	200 ppm Li(acac)	1,1 % (51 mmol/kg) DiPhCO	Kein	20 - 22	1,25	213	6
E 2 (Vergleich)	200 ppm Li(acac)	kein	10 % PEO 100.000	20 - 22	1,0	214	<1
E 3	200 ppm Li(acac)	1,1 % (51 mmol/kg) DiPhCO	10 % PEO 100.000	20 - 22	1,0	214	1

\* POM-OH Pulver (MVR 2.16kg/190°C = 41 ml/10min) + Stabilisierungspaket, bestehend aus Irganox 245, Licowax C, Eurelon 975 und Magnesiumstearat;

<sup>#</sup> der Druck am Vakuumdom des Extruders betrug etwa 0,1 bar.

Tabelle 2b: Charakterisierung der Materialien aus den Extrusionsversuchen

Versuchsnummer	Polymer D in der Mischung [%]	MVR nach Extrusion [ml/10min]	Polymer D nach Extrusion [%]	Polymer D nach Umfällen [%]*
E 0 (Vergleich)	-	55,3	-	-
E 1 (Vergleich)	-	7,1	-	-
E 2 (Vergleich)	10	41,2	10,15	0,43 %
E 3	10	27,2	n.b.	3,72 %

\* gemessen mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie in Deutero-hexafluorisopropanol.

Tabelle 2c: weitere Charakterisierung der Materialien aus den Extrusionsversuchen

Versuchsnummer	Charpy Kerbschlagzähigkeit [kJ/m <sup>2</sup> ]	E-Modul [MPa]	Streckspannung [MPa]	Streckdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
E 0 (Vergleich)	6,6 ± 0,6	2859 ± 29	65,7 ± 0,2	7,3 ± 0,1	64,3 ± 1,6	11,5 ± 3,8
E 1 (Vergleich)	10,3 ± 0,7	2533 ± 13	63,2 ± 0,1	10,5 ± 0,1	59,1 ± 1,9	27,6 ± 6,5
E 2 (Vergleich)	9,6 ± 0,9	2119 ± 20	47,8 ± 0,1	9,5 ± 0,1	46,1 ± 1,1	16,7 ± 5,2
E 3	9,3 ± 0,3	2142 ± 16	48,4 ± 0,1	8,5 ± 0,1	43,8 ± 0,4	33,9 ± 2,0

# **Patentansprüche**

## **1. Multiblockcopolymere enthaltend die Struktureinheit der Formel I**



worin A ein von einem Polyoxymethylenhomo- oder -copolymeren  
abgeleiteter Rest ist,

10                     $R^1$  ein mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisender Alkylrest oder  
ein Cycloalkylrest ist,

$R^2$  eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist oder einen Alkyl-,  
Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeutet,

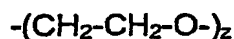
X ausgewählt wird aus -O-, -S- oder -NH-,

15                    D ein zweiwertiger Rest B ist, der ein Rest eines hydroxyl-terminierten,  
merkaptan-terminierten oder amino-terminierten Polymeren ist, das sich  
ableitet von Polyalkylenglykolen, Polyvinylethern, Polyvinylether-  
Copolymeren mit Alkenen, Polyvinylestern, Polyvinylester-Copolymeren mit  
Alkenen, Polyvinylalkoholen oder Polyvinylalkohol-Alken-Copolymeren,  
20                    Polyvinylaromaten, Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polyacetalen, die  
keine oder bis zu 50 mol % an Oxymethyleneinheiten aufweisen,  
Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden, Polyiminen, Polyetherester-  
Elastomeren (PEE), Polyetheramid-Elastomeren (PEA), gegebenenfalls  
hydrierten Polyalkadienen, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polysiloxanen  
25                    oder ein hydroxyl-terminierter Triblock-Copolymerrest -PAO-B-PAO- ist,  
worin B eine der obigen Bedeutungen annimmt und PAO ein  
Polyalkylenoxidrest ist, und  
m 0 oder 1 ist.

30                    2. Multiblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass m  
0 bedeutet.



3. Multiblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  ein Rest der Formel  $-C_nH_{2n}-$  ist, worin  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist.
4. Multiblockcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$   $-CH_2-CH_2-$  ist.
5. Multiblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyoxymethylen-Reste A 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel  $-(CH_2-O)-_x$  aufweisen, worin  $x$  eine ganze Zahl von 100 bis 10.000 ist, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten, die sich von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan, 1,3,6-Trioxocan und/oder linearen Oligo- oder Polyacetalen und/oder von Aldehyden und/oder von cyclischen Acetalen ableiten.
6. Multiblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyoxymethylen-Reste A 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel  $-(CH_2-O)-_x$  aufweisen, worin  $x$  eine ganze Zahl von 100 bis 10.000 ist, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel



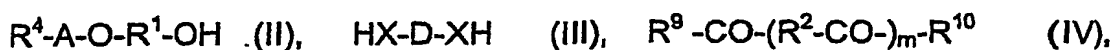
worin  $z$  eine ganze Zahl von mindestens 1 ist.

7. Multiblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $X$   $-O-$  ist.
8. Multiblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $D$  der Rest eines hydroxyl-terminierten Polymeren ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyethern, Polyalkadienen, Polyestern,

- Polyetherestern, Polysiloxanen, Polyetheramiden, Polyurethanen oder Triblock-Copolymeren abgeleitet von gegebenenfalls hydriertem Polyalkadien, das an beiden Seiten mit einem Poly-(alkylenoxid)-Block verknüpft ist.
9. Multiblockcopolymere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass D der Rest eines hydroxyl-terminierten gegebenenfalls hydrierten Polybutadiens oder eines hydroxyl-terminierten Polyalkylenglykols ist
10. Multiblockcopolymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass D ein Rest  $-(C_rH_{2r}O)_o$  ist, r eine ganze Zahl von 2 bis 12 ist und o eine ganze Zahl von 6 bis 25.000, vorzugsweise von 20 bis 1.000, darstellt, wobei r innerhalb der unterschiedlichen wiederkehrenden Einheiten im Rahmen der gegebenen Definition unterschiedlich sein kann, so dass unterschiedliche Einheiten in statistischer Abfolge oder als Blöcke vorliegen.
11. Multiblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass D ein Rest  $-(CH_2-CHR^7)_q-$  ist, der gegebenenfalls zusätzlich von Alkenen, insbesondere von Ethylen oder Propylen abgeleitete Co-Einheiten enthält, worin  $R^7$  eine Gruppe  $-O-R^8$  oder  $-O-CO-R^8$  ist,  $R^8$  Wasserstoff oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest darstellt, insbesondere einen Methyl- oder Ethylrest, und q eine ganze Zahl von 2 bis 5.000 darstellt, wobei ein Teil der Reste  $R^7$  auch -O- bedeuten kann, das mit weiteren Blöcken A verbunden ist.
12. Multiblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass D sich von hydroxyl-terminierten aliphatischen Polyestern oder von hydroxyl-terminierten aliphatischen / cycloaliphatischen Polyestern oder von hydroxyl-terminierten aromatischen Polyestern ableitet.

13. Multiblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel  $-X-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  sich ableiten von Kettenverknüpfern, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Derivaten der Kohlensäure, insbesondere deren Estern, oder aktivierten Harnstoffderivaten, oder aus Estern oder Halbestern von Dicarbonsäuren, oder aus Dianhydriden oder Diimiden von Tetracarbonsäuren oder aus Gemischen von zwei oder mehreren dieser Verbindungen.
14. Multiblockcopolymere nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel  $-X-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  sich ableiten von Diestern der Kohlensäure, insbesondere von Dimethyl- oder Diphenylcarbonat.
15. Multiblockcopolymere nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel  $-X-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  sich ableiten von Diestern der Oxalsäure, der aromatischen Dicarbonsäuren und/oder der aliphatischen Dicarbonsäuren.
16. Multiblockcopolymere nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel  $-X-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  sich ableiten von Dimethylestern oder Diphenylestern der Oxalsäure, der Isophthalsäure, der Phthalsäure, der Adipinsäure oder der Sebacinsäure.
17. Multiblockcopolymere nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel  $-X-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  sich ableiten von Oxy-bis-phthalsäureanhydrid.
18. Multiblockcopolymere nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel  $-X-CO-(R^2-CO-)_m-X-$  sich ableiten von N,N'-Carbonyl-bis-caprolactamat.

19. Verfahren zur Herstellung von Multiblockcopolymeren umfassend die Umsetzung von POM-Homo- oder -Copolymeren der Formel II mit Homo- oder Copolymeren der Formel III und mit mindestens einem Kettenverknüpfers der Formel IV



worin A,  $R^1$ ,  $R^2$ , X, D und m eine der in Anspruch 1 definierten Bedeutungen annimmt,

$R^4$  ein Rest der Formeln  $-OH$ ,  $-O-R^5$ ,  $-O-CO-R^6$  oder insbesondere  $-O-R^1-OH$  ist, worin  $R^1$  eine der in Anspruch 1 definierten Bedeutungen besitzt,

$R^5$  ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist,

$R^6$  Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist, und

$R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy oder den über das Stickstoffatom gebundenen Rest eines Lactams bedeuten oder worin im Falle von  $m=1$   $R^9$  und/oder  $R^{10}$  zusammen mit einer weiteren Carbonsäuregruppe des Restes  $R^2$  eine Anhydridgruppe oder eine Imidgruppe bilden.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der eine Lewis-Säure oder eine Lewis Base ist.
21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Alkali- oder Erdalkalisalze von Acetylacetonaten, insbesondere Lithium-acetylacetonat oder Natriumacetylacetonat und/oder Alkalialkoxylate oder Alkaliphenolate, insbesondere Natriummethoxylat, Natriummethoxylat oder Lithiummethoxylat und/oder Lithiumhalogenide, insbesondere Lithiumchlorid, eingesetzt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 100 und 240°C, vorzugsweise 150 und 220°C erfolgt, und die Reaktionsdauer zwischen 0,5 und 60 Minuten liegt.
23. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass pro Mol Kettenverknüpfer der Formel IV eine solche Menge an Verbindungen der Formeln II und III eingesetzt wird, dass der Gehalt der zu Beginn der Kettenverknüpfung vorliegenden Summe der Endgruppen  $-O-R^1-OH$  und  $-XH$  sich im Bereich von einem Viertel Mol bis vier Mol bewegt.
24. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei solchen Temperaturen erfolgt, dass das Reaktionsgemisch in flüssiger Phase vorliegt oder das sich eine flüssige Phase in dem Reaktionsgemisch ausbildet.
25. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass aus einem Gemisch der Verbindungen der Formeln II, III und IV, gegebenenfalls eines Katalysators und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen ein geformtes Gebilde hergestellt wird, das im Gasstrom und/oder im Vakuum für eine solche Zeitspanne erhitzt wird, bis der gewünschte Molekulargewichtsaufbau erreicht wurde, wobei solche Temperaturen gewählt werden, dass das Reaktionsgemisch in fester Phase vorliegt.
26. Verwendung der Multiblockcopolymeren nach Anspruch 1 als Phasenvermittler in Zusammensetzungen enthaltend Polyoxymethylen-Homo- und/oder -Copolymere.
27. Verwendung der Multiblockcopolymeren nach Anspruch 1 als Schlagzähmodifizierer in Zusammensetzungen enthaltend

Polyoxymethylen-Homo- und/oder -Copolymere.

28. Zusammensetzungen enthaltend Polyoxymethylen-Homo- und/oder -Copolymere und Multiblockcopolymere nach Anspruch 1.

29. Verwendung der Multiblockcopolymeren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen, insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien, Rohren, Stäben oder Profilen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009810

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G2/08 C08G2/38 C08G65/00 C08L59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 642 942 A (CASTNER CLAIRE ET AL) 15 February 1972 (1972-02-15) claim 1 column 2, paragraphs 4,5 column 4, paragraph 1	1-26,30
Y	US 4 072 704 A (LANGDON WILLIAM K) 7 February 1978 (1978-02-07) column 1, line 10 - line 16 column 2, line 25 - line 55 example 1	1-26,30
A	US 4 535 127 A (HAMADA MINORU ET AL) 13 August 1985 (1985-08-13) claim 12 column 2, line 4 - column 4, line 12 ----- -/--	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2004

Date of mailing of the international search report

03/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauteschlaeger, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/009810

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 429 672 A (ASAHI CHEMICAL IND) 5 June 1991 (1991-06-05) the whole document -----	1-30



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009810

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3642942	A	15-02-1972	AT 301179 B	25-08-1972
			BE 758501 A1	05-05-1971
			CH 531022 A	30-11-1972
			DE 2052750 A1	19-05-1971
			DK 138658 B	09-10-1978
			ES 385175 A1	01-09-1973
			FR 2069008 A5	03-09-1971
			GB 1297547 A	22-11-1972
			IL 35572 A	16-05-1974
			JP 49005609 B	08-02-1974
			NL 7015705 A ,B,	07-05-1971
			ZA 7007122 A	31-05-1972
US 4072704	A	07-02-1978	DE 2536121 A1	04-03-1976
			FR 2291227 A1	11-06-1976
			US 4189609 A	19-02-1980
US 4535127	A	13-08-1985	JP 1412837 C	27-11-1987
			JP 59172512 A	29-09-1984
			JP 62020203 B	06-05-1987
			JP 1667780 C	29-05-1992
			JP 3033170 B	16-05-1991
			JP 60018511 A	30-01-1985
			JP 1668815 C	29-05-1992
			JP 3033171 B	16-05-1991
			JP 60040111 A	02-03-1985
			DE 3410242 A1	27-09-1984
			NL 8400897 A ,B,	16-10-1984
EP 0429672	A	05-06-1991	JP 3265615 A	26-11-1991
			JP 2824114 B2	11-11-1998
			JP 3265616 A	26-11-1991
			JP 1946699 C	10-07-1995
			JP 3021658 A	30-01-1991
			JP 6081800 B	19-10-1994
			JP 1955189 C	28-07-1995
			JP 3070722 A	26-03-1991
			JP 6086508 B	02-11-1994
			JP 3028235 B2	04-04-2000
			JP 3203919 A	05-09-1991
			DE 69026205 D1	02-05-1996
			DE 69026205 T2	28-11-1996
			EP 0429672 A1	05-06-1991
			KR 9404095 B1	13-05-1994
			US 5306769 A	26-04-1994
			CA 2034505 A1	20-12-1990
			WO 9015842 A1	27-12-1990
			SG 82523 A1	21-08-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009810

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G2/08 C08G2/38 C08G65/00 C08L59/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 642 942 A (CASTNER CLAIRE ET AL) 15. Februar 1972 (1972-02-15) Anspruch 1 Spalte 2, Absätze 4,5 Spalte 4, Absatz 1	1-26, 30
Y	US 4 072 704 A (LANGDON WILLIAM K) 7. Februar 1978 (1978-02-07) Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 16 Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 55 Beispiel 1	1-26, 30
A	US 4 535 127 A (HAMADA MINORU ET AL) 13. August 1985 (1985-08-13) Anspruch 12 Spalte 2, Zeile 4 - Spalte 4, Zeile 12	1-30
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

25. November 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

03/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauteschlaeger, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 429 672 A (ASAHI CHEMICAL IND) 5. Juni 1991 (1991-06-05) das ganze Dokument -----	1-30

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009810

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3642942	A	15-02-1972	AT 301179 B	25-08-1972
			BE 758501 A1	05-05-1971
			CH 531022 A	30-11-1972
			DE 2052750 A1	19-05-1971
			DK 138658 B	09-10-1978
			ES 385175 A1	01-09-1973
			FR 2069008 A5	03-09-1971
			GB 1297547 A	22-11-1972
			IL 35572 A	16-05-1974
			JP 49005609 B	08-02-1974
			NL 7015705 A ,B,	07-05-1971
			ZA 7007122 A	31-05-1972
US 4072704	A	07-02-1978	DE 2536121 A1	04-03-1976
			FR 2291227 A1	11-06-1976
			US 4189609 A	19-02-1980
US 4535127	A	13-08-1985	JP 1412837 C	27-11-1987
			JP 59172512 A	29-09-1984
			JP 62020203 B	06-05-1987
			JP 1667780 C	29-05-1992
			JP 3033170 B	16-05-1991
			JP 60018511 A	30-01-1985
			JP 1668815 C	29-05-1992
			JP 3033171 B	16-05-1991
			JP 60040111 A	02-03-1985
			DE 3410242 A1	27-09-1984
			NL 8400897 A ,B,	16-10-1984
EP 0429672	A	05-06-1991	JP 3265615 A	26-11-1991
			JP 2824114 B2	11-11-1998
			JP 3265616 A	26-11-1991
			JP 1946699 C	10-07-1995
			JP 3021658 A	30-01-1991
			JP 6081800 B	19-10-1994
			JP 1955189 C	28-07-1995
			JP 3070722 A	26-03-1991
			JP 6086508 B	02-11-1994
			JP 3028235 B2	04-04-2000
			JP 3203919 A	05-09-1991
			DE 69026205 D1	02-05-1996
			DE 69026205 T2	28-11-1996
			EP 0429672 A1	05-06-1991
			KR 9404095 B1	13-05-1994
			US 5306769 A	26-04-1994
			CA 2034505 A1	20-12-1990
			WO 9015842 A1	27-12-1990
			SG 82523 A1	21-08-2001